

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005728

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-096472
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 6 4 7 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 9 6 4 7 2
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 高 砂 香 料 工 業 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



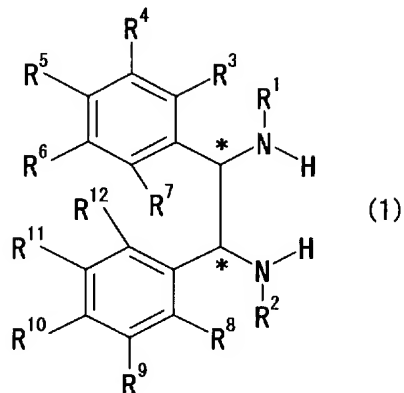
【書類名】 特許願
【整理番号】 PA628368
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 天野 章
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 五十嵐 大輔
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 佐用 昇
【特許出願人】
 【識別番号】 000169466
 【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102668
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐伯 憲生
 【電話番号】 03-5205-2521
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度、新エネルギー・産業技術総合
 開発機構委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受
 ける特許出願
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039251
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0110992

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式（1）

【化 1】

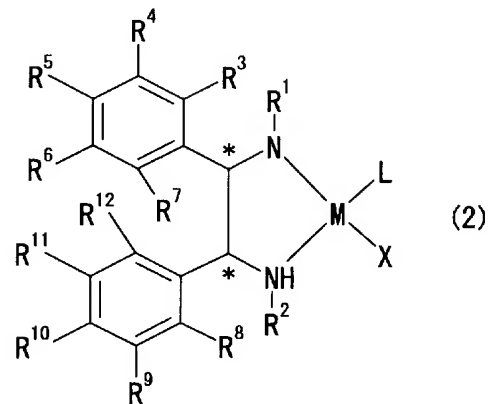


【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-\text{SO}_2\text{R}^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性ジアミン化合物。

【請求項 2】

一般式（2）

【化 2】

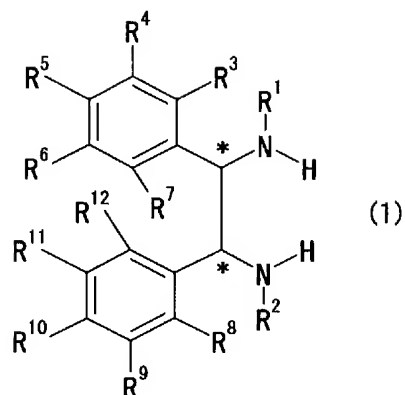


【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-\text{SO}_2\text{R}^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、Mは遷移金属を示し、Xはハロゲン原子を示し、Lは配位子を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性遷移金属—ジアミン錯体。

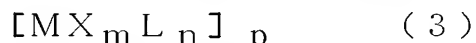
【請求項 3】

一般式（1）

【化 3】



【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性ジアミン化合物と、一般式 (3)



(式中、Mは遷移金属を示し、Xはハロゲン原子を示し、Lは配位子を示し、mは2又は3を示し、nは0又は1を示し、pは1又は2を示す。)で表される遷移金属化合物とを反応させることにより得られる光学活性遷移金属—ジアミン錯体。

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 に記載の光学活性遷移金属—ジアミン錯体を含んでなる不斉合成用触媒。

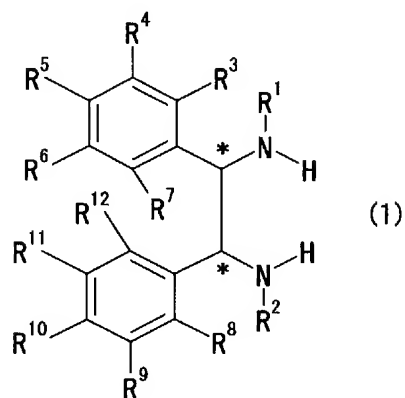
【請求項 5】

不斉水素化触媒である、請求項 4 に記載の不斉合成用触媒。

【請求項 6】

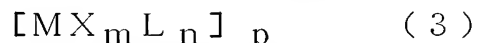
一般式 (1)

【化 4】



【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R$

7、及びR⁸～R¹²の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性ジアミン化合物と、一般式(3)



(式中、Mは遷移金属を示し、Xはハロゲン原子を示し、Lは配位子を示し、mは2又は3を示し、nは0又は1を示し、pは1又は2を示す。)で表される遷移金属化合物とを含んでなる不斉合成用触媒。

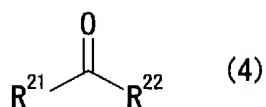
【請求項7】

不斉水素化触媒である、請求項6に記載の不斉合成用触媒。

【請求項8】

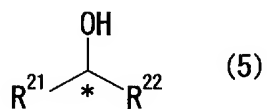
一般式(4)

【化5】



【式中、R²¹及びR²²は夫々独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基又はフェロセニル基を示す(但し、R²¹≠R²²である。)。また、R²¹とR²²とが結合して、置換基を有する環状ケトンを形成していてもよい。】で表されるケトン類を、請求項5又は7に記載の不斉水素化触媒の存在下、水溶液中で不斉水素化反応させることを特徴とする、一般式(5)

【化6】



(式中、*は不斉炭素を示し、R²¹及びR²²は前記と同じ。)で表される光学活性2級アルコール類の製造方法。

【請求項9】

使用後の不斉水素化触媒を回収する請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】

使用後の不斉水素化触媒をリサイクルする請求項8に記載の製造方法。

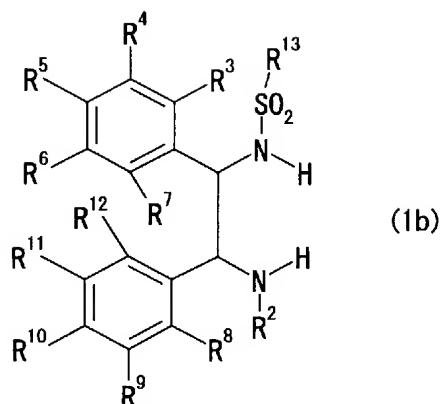
【請求項11】

不斉水素化反応終了後、反応液を分液して得られた不斉水素化触媒を含む水溶液を用いて水素化反応を行う、請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】

一般式(1b)

【化 7】



【式中、 R^2 は、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、 R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表されるジアミン化合物。

【請求項 13】

光学活性ジアミン化合物である、請求項 12 に記載のジアミン化合物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学活性遷移金属ージアミン錯体、及びこれを用いた光学活性 2 級アルコール類の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種不斉有機合成反応等の触媒等として有用な光学活性遷移金属ージアミン錯体とこれを用いた光学活性 2 級アルコール類の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、多くの遷移金属錯体が有機金属反応の触媒として使用されており、特に、貴金属錯体は、高価であるが、活性が高く安定で取り扱いが容易であるため、これを触媒として使用する多くの合成反応が開発されており、とりわけ不斉錯体を触媒として用いる不斉合成反応の進展は目覚ましく、これまでの手段では効率の悪い有機合成反応の高効率化を実現した報告が数多くなされている。

その中でも、光学活性なホスフィン配位子を持つ不斉錯体を触媒とする不斉反応は非常に多く開発され、工業化されているものもある。また、例えば、ルテニウム、ロジウム、イリジウム等の遷移金属に光学活性な窒素化合物を配位させた錯体には、不斉合成反応の触媒として優れた性能を有するものが多く、この触媒の性能を高めるためにこれまでに特殊な構造の光学活性な窒素化合物が数多く開発されてきた（非特許文献 1 等）。

例えば、非特許文献 2 及び非特許文献 3 には、ルテニウムに光学活性な N－p－トルエンスルホニル－1，2－ジフェニルエチレンジアミンを配位子として配位させた錯体が報告されている。しかしながら、この配位子を用いた反応は有機溶媒中で行なわれており、水だけで行なわれた例はない。また、これらに記載の方法で医薬品中間体等を製造しようとする、これらの中間体の多くは固体であるため、得られた中間体と触媒とを蒸留操作等で分離することは困難である。

【0003】

このように、触媒と生成物との分離は避けて通れない問題の一つであるが、特に、均一系触媒反応では、使用する触媒は容易に有機層に溶けるので、触媒と生成物の分離には蒸留や、再結晶等の煩雑な手法が必要である。そのような問題点の解決方法の一つとして、水溶性の触媒を用い、水を含む溶媒系で反応を行う方法がある。この場合、生成物は有機層に溶け、触媒は水層に溶けるので抽出操作だけで触媒の分離が容易にできることが考えられる。このような状況下において、新たな水溶性ホスフィン配位子の開発研究が盛んに行われ、数多くの報告がなされている。

例えば、特許文献 1 にはスルホン化－BINAP を用いた不斉水素化反応が開示されている。しかしながら、一度水素化を行なった後、水に溶解した触媒の再使用についての記述はない。

非特許文献 4 には、ベンゼンスルホニル－1，2－ジアミノシクロヘキサンのフェニル基のpara位をスルホン化した配位子を用いた水素移動型還元反応の報告がある。しかしながら、この反応は、イソプロパノール－水溶媒中で反応を行っているため、生成物の分離は蒸留により行う必要がある。

非特許文献 5 には、ラセミ体の 1，2－ジ（4－N，N－ジメチルアミノフェニル）エチレンジアミンの製造方法が記載されている。しかしながら、非特許文献 5 には前記ジアミン類の光学活性体についての記載はなく、また、前記ジアミン類を配位子として用いた光学活性遷移金属ージアミン錯体の製造例や、該光学活性遷移金属ージアミン錯体を不斉水素化触媒として用いることについての記載もない。

非特許文献 6 には、ラセミ体の 1，2－ジ（4－N，N－ジメチルアミノフェニル）エチレンジアミン及びジクロロ（1，2－ジ（4－N，N－ジメチルアミノフェニル）エチレンジアミン）白金（II）錯体、及び該白金錯体を用いた抗癌効果について記載されている。しかしながら、非特許文献 6 には前記ジアミン類及び前記白金錯体の光学活性体についての記載はなく、また、前記白金錯体を不斉水素化触媒として用いることについての記

載もない。

【0004】

【特許文献1】特開平5-170780号公報

【非特許文献1】Chem Rev., 92, 1051-1069 (1992)

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc., vol. 117, 7562-7563 (1995)

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc., vol. 118, 4916-4917 (1996)

【非特許文献4】Tetrahedron Lett., vol. 42, 4041-4043 (2001)

【非特許文献5】Tetrahedron Lett., vol. 42, 2365-2368 (2001)

【非特許文献6】J. Cancer Res. Clin. Oncol., 114, 347-358 (1998)

【非特許文献7】Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl., 36, No. 3, 288 (1997)

【非特許文献8】Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl., 36, No. 3, 286 (1997)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

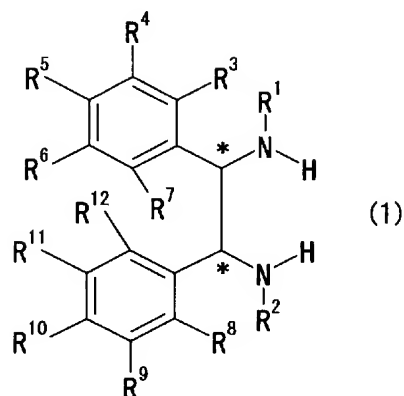
本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、例えばこれを不斉水素化触媒として用いてプロキラルなケトン類の不斉水素化反応を行うことにより、所望の光学活性アルコール類が収率及び光学純度よく得られ、また、水系溶媒中で使用することができ、しかも反応後は分液等により容易に反応生成物と分離することができる、リサイクルが可能な水溶性の遷移金属—ジアミン錯体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、一般式(1)

【化8】

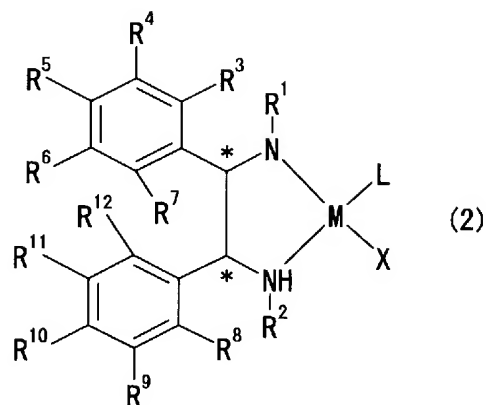


【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性ジアミン化合物に関する。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、一般式（ 2 ）

【 化 9 】

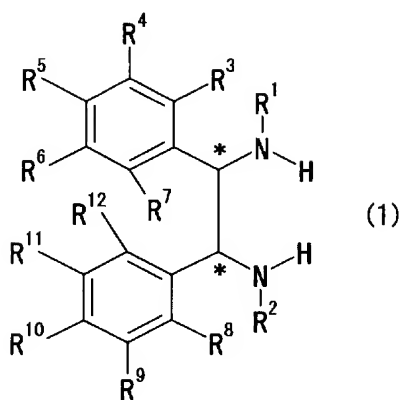


【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、Mは遷移金属を示し、Xはハロゲン原子を示し、Lは配位子を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性遷移金属—ジアミン錯体に関する。

【 0 0 0 8 】

更に、本発明は、一般式（ 1 ）

【 化 1 0 】



【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性ジアミン化合物と、一般式（ 3 ）

【 MX_mL_n 】_p （ 3 ）

（式中、Mは遷移金属を示し、Xはハロゲン原子を示し、Lは配位子を示し、mは2又は3を示し、nは0又は1を示し、pは1又は2を示す。）で表される遷移金属化合物とを

反応させることにより得られる光学活性遷移金属—ジアミン錯体に関する。

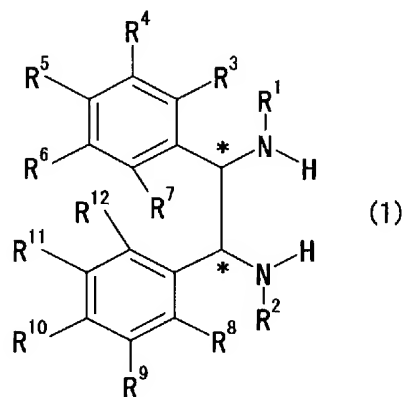
【 0 0 0 9 】

更にまた、本発明は、上記何れかの光学活性遷移金属—ジアミン錯体を含んでなる不斉合成用触媒に関する。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、一般式（ 1 ）

【 化 1 1 】



【式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性ジアミン化合物と、一般式（ 3 ）

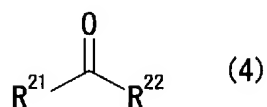
【 MX_mL_n 】_p (3)

（式中、Mは遷移金属を示し、Xはハロゲン原子を示し、Lは配位子を示し、mは2又は3を示し、nは0又は1を示し、pは1又は2を示す。）で表される遷移金属化合物とを含んでなる不斉合成用触媒に関する。

【 0 0 1 1 】

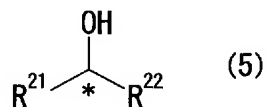
更に、本発明は、一般式（ 4 ）

【 化 1 2 】



【式中、 R^{21} 及び R^{22} は夫々独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基又はフェロセニル基を示す（但し、 $R^{21} \neq R^{22}$ である。）。また、 R^{21} と R^{22} とが結合して、置換基を有する環状ケトンを形成していてもよい。】で表されるケトン類を、上記何れかの不斉合成用触媒の存在下、水溶媒中で不斉水素化反応させることを特徴とする、一般式（ 5 ）

【 化 1 3 】



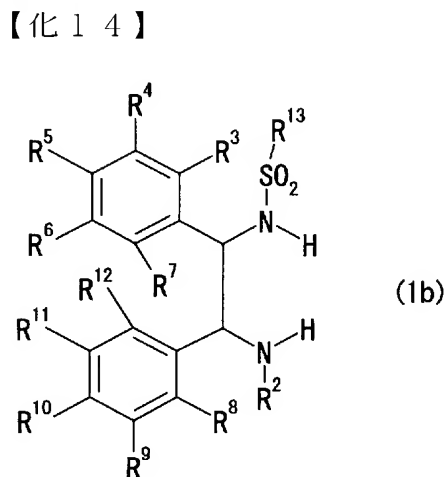
(式中、*は不斉炭素を示し、 R^{21} 及び R^{22} は前記と同じ。) で表される光学活性2級アルコール類の製造方法に関する。

【0012】

更にまた、本発明は、使用後の不斉合成用触媒(不斉水素化触媒)をリサイクルする上記製造方法に関する。

【0013】

また、本発明は、一般式(1b)



【式中、 R^2 は、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。)を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、 R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基、カンフォリル基又は置換アミノ基を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表されるジアミン化合物に関する。

【0014】

即ち、本発明者らは、水溶性で、リサイクルが可能な遷移金属錯体について鋭意研究を行った結果、上記一般式(1)で表される光学活性ジアミン化合物を配位子として有する光学活性遷移金属-ジアミン錯体を、例えば不斉水素化触媒として用いてプロキラルなケントン類の不斉水素化反応を行うことにより、上記課題を解決し、所望の光学活性アルコール類が収率及び光学純度よく得られることを見出し本発明に到達した。

【発明の効果】

【0015】

本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体は、フェニル基に置換アミノ基を有する光学活性ジアミン錯体を配位子として有していることが特徴である。それにより、前記光学活性遷移金属-ジアミン錯体は、水溶性となるため、これを例えば不斉合成用触媒、特に不斉水素化用触媒として不斉水素化反応を行った場合には、該触媒のリサイクルが可能であり、コストの削減につながる。また、当該不斉水素化反応は水溶媒中で行うことが出来るので、本発明の不斉水素化触媒は環境面に配慮した不斉水素化触媒ということが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

上記一般式(1)、一般式(2)及びその他の式において、 R^1 及び R^2 で示される置換基を有していてもよい炭化水素基としては、炭化水素基及び置換炭化水素基が挙げられる。

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカジエニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

【0017】

アルキル基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～20、好ましくは炭素数1～15、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2-ペンチル基、tert-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2～20、好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～10、更に好ましくは炭素数2～6のアルケニル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、エテニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等が挙げられる。

【0018】

アルキニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2～20、好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～10、更に好ましくは炭素数2～6のアルキニル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

アルカジエニル基としては、前記アルキル基の鎖中に二重結合を2個有する、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば、炭素数4以上、好ましくは炭素数4～20、より好ましくは炭素数4～15、更に好ましくは炭素数4～10のアルカジエニル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、1,3-ブタジエニル基、2,4-ブタジエニル基、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエニル基等が挙げられる。

【0019】

アリール基としては、例えば炭素数6～20、好ましくは炭素数6～15のアリール基が挙げられ、その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記アリール基で置換された、例えば炭素数7～20、好ましくは炭素数7～15のアラルキル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。

【0020】

置換炭化水素基（置換基を有する炭化水素基）としては、上記炭化水素基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された炭化水素基が挙げられ、例えば、置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換アルカジエニル基、置換アリール基、置換アラルキル基等が挙げられる。

置換基としては、置換基を有していてもよい炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0021】

置換基としての置換基を有していてもよい炭化水素基は、上記置換基を有していてもよい炭化水素基と全く同じである。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

置換基としてのハロゲン化炭化水素基は、上記炭化水素基の少なくとも1個の水素原子が上記ハロゲン原子により置換された炭化水素基が挙げられる。ハロゲン化炭化水素基の

好ましい例としては、例えば、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基が好ましいものとして挙げられ、その具体例としては、例えば、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、3-ブロモプロピル基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、フルオロヘプチル基、フルオロオクチル基、フルオロノニル基、フルオロデシル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、フルオロシクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、ペルフルオロ-n-プロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロ-n-ブチル基、ペルフルオロイソブチル基、ペルフルオロ-tert-ブチル基、ペルフルオロ-sec-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロイソペンチル基、ペルフルオロ-tert-ペンチル基、ペルフルオロ-n-ヘキシル基、ペルフルオロイソヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基、2-ペルフルオロオクチルエチル基、ペルフルオロシクロプロピル基、ペルフルオロシクロペンチル基、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0022】

置換基としての置換基を有していてもよいアルコキシ基は、アルコキシ基及び置換アルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、2-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、2, 2-ジメチルプロピルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、5-メチルペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

置換アルコキシ基（置換基を有するアルコキシ基）としては、前記アルコキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアルコキシ基が挙げられる。

置換基としての置換基を有していてもよいアリールオキシ基は、アリールオキシ基及び置換アリールオキシ基が挙げられる。アリールオキシ基としては、例えば炭素数6～14のアリールオキシ基が挙げられ、その具体例としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等が挙げられる。

置換アリールオキシ基（置換基を有するアリールオキシ基）としては、前記アリールオキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアリールオキシ基が挙げられる。

【0023】

置換基としての置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基は、アラルキルオキシ基及び置換アラルキルオキシ基が挙げられる。アラルキルオキシ基としては、例えば炭素数7～12のアラルキルオキシ基が挙げられ、その具体例としては、例えば、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、1-フェニルプロポキシ基、2-フェニルプロポキシ基、3-フェニルプロポキシ基、1-フェニルブトキシ基、2-フェニルブトキシ基、3-フェニルブトキシ基、4-フェニルブトキシ基、1-フェニルペンチルオキシ基、2-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペンチルオキシ基、4-フェニルペンチルオキシ基、5-フェニルペンチルオキシ基、1-フェニルヘキシルオキシ基、2-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、4-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、6-フェニルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

置換アラルキルオキシ基（置換基を有するアラルキルオキシ基）としては、前記アラルキルオキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアラルキルオキシ基が挙げられる。

【0024】

置換基としての置換アミノ基としては、アミノ基の1個又は2個の水素原子がアミノ保

護基等の置換基で置換された鎖状又は環状のアミノ基が挙げられる。置換アミノ基の置換基としてのアミノ保護基は、通常、アミノ保護基として用いられているものであれば何れも使用可能であり、例えば「PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS THIRD EDITION (JOHN WILEY & SONS, INC. (1999))」にアミノ保護基として記載されているもの等が挙げられる。アミノ保護基の具体例としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、置換スルホニル基等が挙げられる。

上記アミノ保護基におけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は上記炭化水素基のところで説明した各基と同じである。

アシル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の炭素数1～20のアシル基が挙げられ、具体例としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0025】

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としてメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としてフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数8～20のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としてベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0026】

置換スルホニル基としては、例えば R^a-SO_2- (R^a は置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換アミノ基を示す。)で表される置換スルホニル基が挙げられる。

R^a で示される置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換アミノ基については上記したそれぞれの基と同じである。

置換スルホニル基の具体例としては、例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、カンファースルホニル基、 $-SO_2N(CH_3)_2$ 基等が挙げられる。

【0027】

アルキル基で置換されたアミノ基、即ち、アルキル置換アミノ基の具体例としては、例えば、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。

アリール基で置換されたアミノ基、即ちアリール置換アミノ基の具体例としては、例えば、N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N-ナフチルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等のモノ又はジアリールアミノ基が挙げられる。

アラルキル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキル置換アミノ基の具体例としては、例えば、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が挙げられる。

アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例としては、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。

【0028】

アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、*n*-プロポキシカルボニルアミノ基、*n*-ブトキシカルボニルアミノ基、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ基、ペンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、例えば、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、その具体例としては、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、例えば、ベンジルオキシカルボニルアミノ基、フェネチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

置換スルホニル基で置換されたアミノ基の具体例としては、例えば、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等が挙げられる。

また、環状アミノ基としては、例えばアルキレン基で結合して含窒素環を形成する場合等が挙げられる。アルキレン基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数1～6のアルキレン基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。また、前記アルキレン基は、該アルキレン基の末端又は鎖中の任意の位置に酸素原子、窒素原子、カルボニル基等や二重結合を有していてもよい。

酸素原子、窒素原子、カルボニル基等を有するアルキレン基の具体例としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

環状アミノ基の具体例としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基等が挙げられる。

【0029】

上記一般式(1)、(2)及びその他の式において、 R^1 及び R^2 で示される $-\text{SO}_2\text{R}^1$ における、 R^1 で示される置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換アミノ基は、上記したものと同じでよい。

上記一般式(1)、(2)及びその他の式において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{12}$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基は、上記 R^1 及び R^2 で説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じでよい。

置換基を有していてもよい複素環基としては、複素環基及び置換複素環基が挙げられる。複素環基としては、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。

【0030】

脂肪族複素環基としては、例えば、炭素数2～14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の例えば窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5～8員、好ましくは5又は6員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、ピロリジル-2-オン基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、モルホリニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数2～15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5～8員、好ましくは5又は6員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、その具体例としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソ

キノリル基、キノキサリル基、フトラジリル基、キナゾリル基、ナフチリジリル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、アクリジリル基、アクリジニル基等が挙げられる。

【0031】

置換複素環基（置換基を有する複素環基）としては、上記複素環基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された複素環基、即ち、置換脂肪族複素環基及び置換芳香族複素環基が挙げられる。置換基としては、上記 R^1 及び R^2 で説明した置換基を有してもよい炭化水素基における置換基と同じでよい。

$R^3 \sim R^{12}$ で示される置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基及び置換基を有してもよいアラルキルオキシ基は、上記 R^1 及び R^2 で説明した置換基を有してもよい炭化水素基の置換基として説明した、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基及び置換基を有してもよいアラルキルオキシ基と同じでよい。

【0032】

$R^3 \sim R^{12}$ で示される置換アミノ基としては、例えば $-NR^{14}R^{15}$ （ R^{14} 及び R^{15} は夫々独立して、水素原子、置換基を有してもよい炭化水素基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有してもよいアラルキルオキシカルボニル基又は置換スルホニル基等を示す。また、 R^{14} と R^{15} とが互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 R^{14} 及び R^{15} が同時に水素原子とはならない。）で示される。

【0033】

R^{14} 及び R^{15} で示される置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基及び置換アルコキシカルボニル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 t er t -ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

置換アルコキシカルボニル基（置換基を有するアルコキシカルボニル基）としては、上記アルコキシカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアルコキシカルボニル基が挙げられる。置換基としては、上記 R^1 及び R^2 で説明した置換基を有してもよい炭化水素基における置換基と同じでよい。

置換アルコキシカルボニル基の具体例としては、例えば、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0034】

置換基を有してもよいアリールオキシカルボニル基としては、アリールオキシカルボニル基及び置換アリールオキシカルボニル基が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

置換アリールオキシカルボニル基（置換基を有するアリールオキシカルボニル基）としては、上記アリールオキシカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアリールオキシカルボニル基が挙げられる。置換基としては、上記 R^1 及び R^2 で説明した置換基を有してもよい炭化水素基における置換基と同じでよい。

置換基を有してもよいアラルキルオキシカルボニル基としては、アラルキルオキシカルボニル基及び置換アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数8～20のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基、フェニルエトキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0035】

置換アラルキルオキシカルボニル基（置換基を有するアラルキルオキシカルボニル基）としては、上記アラルキルオキシカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。置換基としては、上記R¹及びR²で説明した置換基を有していてもよい炭化水素基における置換基と同じでよい。

置換アラルキルオキシカルボニル基の具体例としては、例えば、4-ニトロベンジルオキシカルボニル基、4-メトキシベンジルオキシカルボニル基、4-メチルベンジルオキシカルボニル基、3,4-ジメトキシベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0036】

置換アミノ基の具体例としては、アルキル基で置換されたアミノ基、アリール基で置換されたアミノ基、アラルキル基で置換されたアミノ基、アシル基で置換されたアミノ基、アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、置換スルホニル基で置換されたアミノ基等が挙げられる。

アルキル基で置換されたアミノ基、即ち、アルキル置換アミノ基の具体例としては、例えば、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。

アリール基で置換されたアミノ基、即ちアリール置換アミノ基の具体例としては、例えば、N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N-ナフチルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等のモノ又はジアリールアミノ基が挙げられる。

アラルキル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキル置換アミノ基の具体例としては、例えば、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が挙げられる。アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例としては、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。

【0037】

アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、n-プロポキシカルボニルアミノ基、n-ブトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、ペンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、例えば、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、その具体例としては、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、例えば、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

置換スルホニル基で置換されたアミノ基の具体例としては、例えば、-NH₂SO₂CH₃、-NH₂SO₂C₆H₅、-NH₂SO₂C₆H₄CH₃、-NH₂SO₂CF₃、-NH₂SO₂N(CH₃)₂等が挙げられる。

【0038】

また、R¹⁴とR¹⁵とが互いに結合して環を形成する場合としては、例えばアルキレン基で結合して含窒素環を形成する場合等が挙げられる。アルキレン基としては、直鎖状

でも分岐状でもよい、例えば炭素数1～6のアルキレン基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンチレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。また、前記アルキレン基は、該アルキレン基の末端又は鎖中の任意の位置に酸素原子、窒素原子、カルボニル基等や二重結合を有していてもよい。

酸素原子、窒素原子、カルボニル基等を有するアルキレン基の具体例としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

R^{14} と R^{15} とが互いに結合して環を形成する場合の置換アミノ基の具体例としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基等が挙げられる。

【0039】

上記一般式(1)、(2)及びその他の式において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ 、及び $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基であることを要すが、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ 、及び $\text{R}^8 \sim \text{R}^{12}$ のそれぞれにおいて、少なくとも1つが置換アミノ基であることがより好ましい。

上記一般式(2)、(3)及びその他の式において、Mで示される遷移金属としては、例えば元素の周期表の第8～10族の遷移金属、好ましくは元素の周期表の第8～9族の遷移金属等が挙げられ、好ましい具体例としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、イリジウム等が挙げられる。

Xで示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましい。

【0040】

Lで示される配位子は、中性配位子が好ましい。中性配位子としては、アルキル基で置換されていてもよい芳香族化合物、オレフィン化合物、その他の中性配位子等が挙げられる。

アルキル基で置換されていてもよい芳香族化合物としては、無置換の芳香族化合物及びアルキル置換芳香族化合物が挙げられる。

無置換の芳香族化合物としては、ベンゼン等が挙げられる。

アルキル置換芳香族化合物としては、例えば、前記芳香族化合物の少なくとも1個の水素原子がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1～3のアルキル基で置換された芳香族化合物が挙げられ、その具体例としては、例えば、トルエン、p-シメン、ヘキサメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン(メシチレン)等が挙げられる。

オレフィン化合物としては、例えば、エチレン、シクロペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエン(cod)、ノルボルナジエン(nbd)、ペンタメチルシクロペンタジエン等が挙げられる。

その他の中性配位子としては、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アセトン、クロロホルム等が挙げられる。

【0041】

本発明の上記一般式(1)で表される光学活性ジアミン化合物【以下、光学活性ジアミン化合物(1)と略す。】には、(1R, 2R)、(1S, 2S)、(1R, 2S)、(1S, 2R)体が含まれるが、中でも、(1R, 2R)、(1S, 2S)体が好ましいものとして挙げられる。

上記光学活性ジアミン化合物(1)の具体例としては、例えば、(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジエチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)-1, 2-ジ(4-N, N-ジエチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジプロピルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)-1, 2-ジ(4-N, N-ジプロピルアミノフェニル)エチレンジアミン等が挙げられる。

げられる。

【0042】

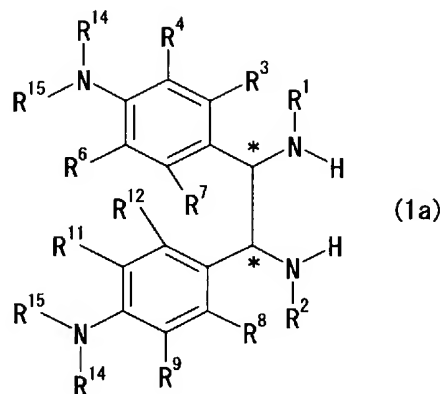
上記一般式(1b)で表されるアミン化合物は、ラセミ体を含めて全て新規化合物であるが、その中でも光学活性な同ジアミン化合物は、上記光学活性ジアミン化合物(1)の好ましい例として挙げられるものであり、有用性が高い。

一般式(1b)で表されるアミン化合物の内の光学活性ジアミン化合物の具体例としては、例えば、(1R, 2R)－(N－ベンゼンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)－(N－ベンゼンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)－(N－p－トルエンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)－(N－p－トルエンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)－(N－メタンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)－(N－メタンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)－(N－トリフルオロメタンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)－(N－トリフルオロメタンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジメチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)－(N－ベンゼンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジエチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)－(N－ベンゼンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジエチルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1R, 2R)－(N－ベンゼンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジプロピルアミノフェニル)エチレンジアミン、(1S, 2S)－(N－ベンゼンスルホニル)－1, 2－ジ(4－N, N－ジプロピルアミノフェニル)エチレンジアミン等が挙げられる。

【0043】

上記光学活性ジアミン化合物(1)の他の好ましい例としては、下記一般式(1a)

【化15】

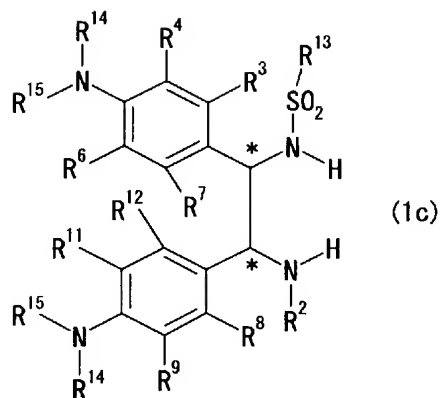


(式中、R¹～R⁴、R⁶～R⁹、R¹¹、R¹²、R¹⁴、R¹⁵及び*は前記と同じ。)で表される光学活性ジアミン化合物が挙げられる。

【0044】

また、上記一般式(1b)で表されるアミン化合物の内の光学活性ジアミン化合物の好ましい例(光学活性ジアミン化合物(1)の好ましい例でもあるが)としては、下記一般式(1c)

【化 1 6】



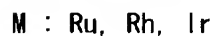
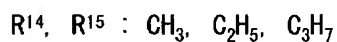
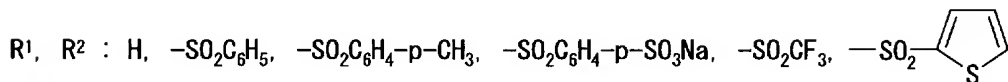
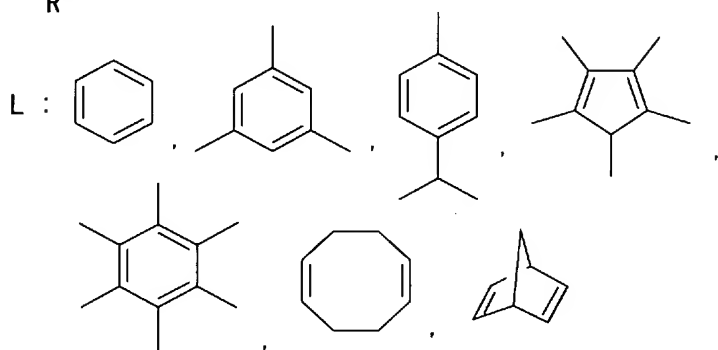
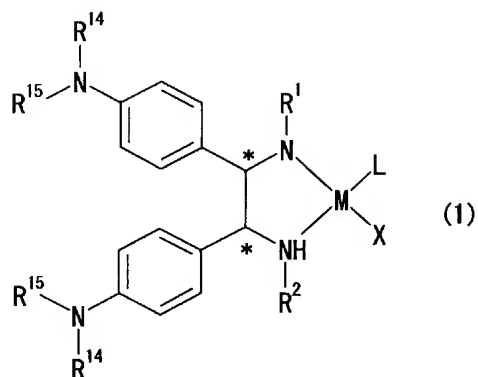
(式中、 $R^2 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ 及び*は前記と同じ。) で表される光学活性ジアミン化合物が挙げられる。

【0 0 4 5】

本発明の上記一般式(2)で表される光学活性遷移金属ージアミン錯体〔以下、光学活性遷移金属ージアミン錯体(2)と略す。〕には、(1R, 2R)、(1S, 2S)、(1R, 2S)、(1S, 2R)体が含まれるが、中でも、(1R, 2R)、(1S, 2S)体が好ましいものとして挙げられる。

光学活性遷移金属ージアミン錯体(2)の具体例としては、例えば下記の化合物等が挙げられる。

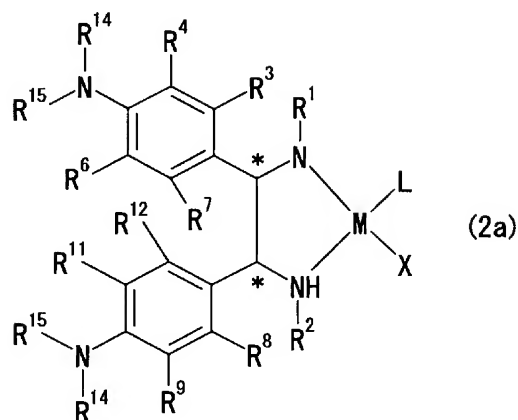
【化 1 7】



【0046】

本発明の上記一般式（2）で表される光学活性遷移金属—ジアミン錯体の好ましい例としては、下記一般式（2a）

【化18】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 M 、 X 、 L 及び*は前記と同じ。）で表される光学活性遷移金属—ジアミン錯体が挙げられる。

【0047】

本発明で用いられる上記一般式（3）で表される遷移金属化合物【以下、遷移金属化合物（3）と略す。】の具体例としては、例えば、 $[RuCl_2(benzene)]_2$ 、 $[RuBr_2(benzene)]_2$ 、 $[RuI_2(benzene)]_2$ 、 $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ 、 $[RuBr_2(p\text{-cymene})]_2$ 、 $[RuI_2(p\text{-cymene})]_2$ 、 $[RuCl_2(hexamethylbenzene)]_2$ 、 $[RuBr_2(hexamethylbenzene)]_2$ 、 $[RuI_2(hexamethylbenzene)]_2$ 、 $[RuCl_2(mesitylene)]_2$ 、 $[RuBr_2(mesitylene)]_2$ 、 $[RuI_2(mesitylene)]_2$ 、 $[RuCl_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[RuBr_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[RuI_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[RuCl_2(cod)]_2$ 、 $[RuBr_2(cod)]_2$ 、 $[RuI_2(cod)]_2$ 、 $[RuCl_2(nbd)]_2$ 、 $[RuBr_2(nbd)]_2$ 、 $[RuI_2(nbd)]_2$ 、 $RuCl_3$ 水和物、 $RuBr_3$ 水和物、 RuI_3 水和物、 $[RhCl_2(cyclopentadiene)]_2$ 、 $[RhBr_2(cyclopentadiene)]_2$ 、 $[RhI_2(cyclopentadiene)]_2$ 、 $[RhCl_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[RhBr_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[RhI_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[RhCl_2(cod)]_2$ 、 $[RhBr_2(cod)]_2$ 、 $[RhI_2(cod)]_2$ 、 $[RhCl_2(nbd)]_2$ 、 $[RhBr_2(nbd)]_2$ 、 $[RhI_2(nbd)]_2$ 、 $RhCl_3$ 水和物、 $RhBr_3$ 水和物、 RhI_3 水和物、 $[IrCl_2(cyclopentadiene)]_2$ 、 $[IrBr_2(cyclopentadiene)]_2$ 、 $[IrI_2(cyclopentadiene)]_2$ 、 $[IrCl_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[IrBr_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[IrI_2(pentamethylcyclopentadiene)]_2$ 、 $[IrCl_2(cod)]_2$ 、 $[IrBr_2(cod)]_2$ 、 $[IrI_2(cod)]_2$ 、 $[IrCl_2(nbd)]_2$ 、 $[IrBr_2(nbd)]_2$ 、 $[IrI_2(nbd)]_2$ 、 $IrCl_3$ 水和物、 $IrBr_3$ 水和物、 IrI_3 水和物等が挙げられる。

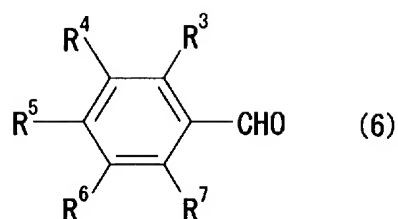
【0048】

本発明の光学活性ジアミン化合物（1）は、例えば下記のようにして製造することができる。

（1）ジベンゾアジン類の製造

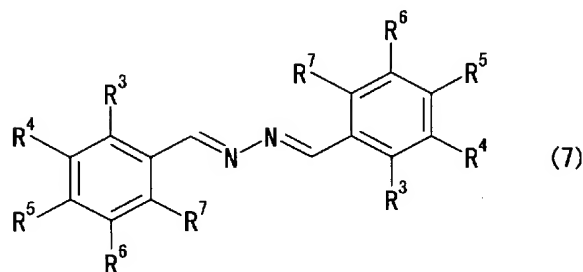
例えば一般式（6）

【化 1 9】



(式中、 $R^3 \sim R^7$ は前記と同じ。) で表されるベンズアルデヒド類とヒドラジン塩とを必要に応じて水又は／及び適当な有機溶媒中で反応させることにより、一般式 (7)

【化 2 0】



(式中、 $R^3 \sim R^7$ は前記と同じ。) で表されるジベンゾアジン類を得ることができる。

【0 0 4 9】

ヒドラジン塩としては、例えばヒドラジン硫酸塩、ヒドラジン塩酸塩、ヒドラジン酢酸塩等が挙げられる。

ヒドラジン塩の使用量は、一般式 (6) で表されるベンズアルデヒド類に対して、通常 0.3 ~ 0.5、好ましくは 0.35 ~ 0.45 の範囲から適宜選択される。

水はヒドラジン塩を溶解するために使用される。水の使用量は、ヒドラジン塩に対して 2 倍から 10 倍の範囲から選ばれるが、より好ましくは 3 ~ 5 倍の範囲から適宜選択される。

必要に応じて用いられる水以外の有機溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせて用いてもよい。

水以外の有機溶媒の使用量はアルデヒドに対して、通常 2 ~ 10 倍、好ましくは 3 ~ 5 倍の範囲から適宜選択される。

【0 0 5 0】

上記反応は、必要に応じて塩基の存在下で行われる。塩基としては、無機塩基、有機塩基等が挙げられる。

無機塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物類、アンモニアガス、アンモニア水等が挙げられる。なお、アンモニア水の場合、その濃度に特に制約はないが、通常 10 ~ 40 % 程度が好ましく用いられる。

有機塩基としては、例えばカリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムtert-ブトキ

シド等のアルカリ金属アルコキシド類、カリウムナフタレニド、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ・アルカリ土類金属の有機酸塩、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N，N－ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4－ジメチルアミノピリジン、1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノナー5－エン、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカー7－エン、トリーn－ブチルアミン、N－メチルモルホリン等の有機アミン類、例えば臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n－ブチルリチウム、tert－ブチルリチウム等の有機金属化合物類、4級アンモニウム塩等が挙げられる。

塩基の使用量は、例えば28%アンモニア水溶液を使用した場合、ヒドラジン塩の使用量に対して、1．5～2．5当量の範囲、より好ましくは1．7～2．2当量の範囲から適宜選択される。

【0051】

反応温度は、通常10～50℃、好ましくは20～40℃の範囲から適宜選択される。

反応時間は、通常1～10時間、好ましくは2～6時間の範囲から適宜選択される。

反応終了後は、必要に応じて後処理、精製等を行えばよい。後処理の具体的な方法としては、溶媒抽出、液性変換、転溶、塩析、晶出、再結晶、各種クロマトグラフィー等、自体公知の分離、精製方法が挙げられる。

【0052】

(2) 光学活性ジアミン化合物(1)の製造

次に、上記のようにして得られた一般式(7)で表されるジベンゾアジン類を要すれば適当な溶媒中、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で転位反応させる。反応終了後は、必要に応じて後処理、精製等を行えばよい。後処理等の具体的な方法は、上記と同じである。

必要に応じて後処理等を行った後、各種クロマトグラフィー等の公知の分離方法により、光学活性体を分離することにより、光学活性ジアミン化合物(1)を得ることができる。

【0053】

転位反応は、ピナコール転位であるが、亜鉛及び四塩化チタンの存在下で行うことが好ましい。

亜鉛の使用量は、ジベンゾアジン類に対して、通常10当量以上、好ましくは10～15当量の範囲から適宜選択される。

四塩化チタンの使用量は、ジベンゾアジン類に対して、通常5～10当量、好ましくは5～8当量の範囲から適宜選択される。

必要に応じて用いられる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、1，2－ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o－ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert－ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4－ジオキサン、1，3－ジオキソラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n－ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、N－メチルピロリドン、水等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

溶媒の使用量は、ジベンゾアジン類に対して、通常5～20倍容量、好ましくは5～10倍容量の範囲から適宜選択される。

【0054】

転位反応は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

反応温度は、通常－60～40℃、好ましくは－40～30℃の範囲から適宜選択され

る。

反応時間は、通常5～24時間、好ましくは10～24時間の範囲から適宜選択される。

【0055】

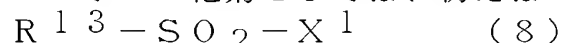
(3) N位への置換スルホニル基の導入

N位への置換スルホニル基の導入は、自体公知の方法で行うことができる。

先ず、N位に置換スルホニル基を導入しようとする化合物、例えば光学活性ジアミン化合物(1)とスルホニル化剤とを必要に応じて塩基の存在下、適当な溶媒中で反応させることにより、光学活性N-モノ(置換スルホニル)-ジフェニルエチレンジアミン【上記一般式(1)において、 R^1 又は R^2 の何れか一方が $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は前記と同じ。)である光学活性ジアミン化合物。】又は光学活性N-ジ(置換スルホニル)-ジフェニルエチレンジアミン【上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 が共に $-SO_2R^{13}$ (R^{13} は前記と同じ。)である光学活性ジアミン化合物。】を得ることができる。

【0056】

スルホニル化剤としては、例えば一般式(8)



(式中、 X^1 はハロゲン原子を示し、 R^{13} は前記と同じ。)で表されるスルホニルハライド類等が挙げられる。

一般式(8)において、 X^1 で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

一般式(8)で表されるスルホニルハライド類の具体例としては、例えば、メタンスルホニルクロリド、エタンスルホニルクロリド、ベンゼンスルホニルクロリド、p-トルエンスルホニルクロリド、トリフルオロメタンスルホニルクロリド、2,4,6-メシチルスルホニルクロリド、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリド、4-メトキシベンゼンスルホニルクロリド、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド等が挙げられる。

スルホニル化剤の使用量は、光学活性ジアミン化合物(1)1モルに対して、通常0.8～5モル、好ましくは1～2モル、より好ましくは1～1.2モルの範囲から適宜選択される。

【0057】

反応に用いられる塩基としては、無機塩基、有機塩基等が挙げられる。

無機塩基としては、例えば、炭酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ・アルカリ土類金属の塩及び水酸化物、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物類等が挙げられる。

有機塩基としては、例えばカリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、カリウムナフタレニド、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ・アルカリ土類金属の有機酸塩、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、トリーn-ブチルアミン、N-メチルモルホリン等の有機アミン類、例えば臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等の有機金属化合物類、4級アンモニウム塩等が挙げられる。

本反応においては、これら塩基の中でも有機アミン類が特に好ましい。

塩基の使用量は、光学活性ジアミン化合物(1)に対して、通常1.0～2.0当量、好ましくは1.1～1.2当量の範囲から適宜選択される。

【0058】

反応に用いられる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、N-メチルピロリドン、水等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

溶媒の使用量は、光学活性ジアミン化合物(1)に対して、通常2~10倍容量、好ましくは5~10倍容量の範囲から適宜選択される。

【0059】

反応温度は、通常-10~50℃、好ましくは0~20℃の範囲から適宜選択される。

反応時間は、通常3~20時間、好ましくは5~10時間の範囲から適宜選択される。

得られた光学活性N-モノ又はジ(置換スルホニル)-ジフェニルエチレンジアミンは、反応後、必要に応じて後処理、精製等を行う等は任意である。後処理の具体的な方法としては、溶媒抽出、液性変換、転溶、塩析、晶出、再結晶、各種クロマトグラフィー等、自体公知の分離、精製方法が挙げられる。

このようにして得られた光学活性ジアミン化合物(1)は、不斉合成用触媒として用いられる光学活性遷移金属-ジアミン錯体の配位子や、光学分割剤等として有用である。

【0060】

本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体(2)は、例えば、非特許文献8等に記載の方法により容易に製造することができる。

即ち、例えば、光学活性ジアミン化合物(1)と遷移金属化合物(3)とを常法に従って反応させることにより得ることができる。

また、上記一般式(3)において、nが0である遷移金属化合物(3)を用いる場合には、前記光学活性ジアミン化合物、前記遷移金属化合物及び中性配位子とを常法に従って反応させることにより得ることができる。ここで、上記一般式(3)におけるnが0である遷移金属化合物は、水和物でもよい。

遷移金属化合物(3)の使用量は、光学活性ジアミン化合物(1)に対して、通常0.1~1.0当量、好ましくは0.2~0.5当量の範囲から適宜選択される。

【0061】

光学活性遷移金属-ジアミン錯体(2)の製造は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

溶媒の使用量は、光学活性ジアミン化合物(1)に対して、通常10~40倍容量、好ましくは10~20倍容量の範囲から適宜選択される。

【0062】

光学活性遷移金属-ジアミン錯体(2)の製造は、必要に応じて塩基の存在下で行うことができる。塩基としては、有機塩基が好ましく、具体的には、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、トリ-n-ブチルアミン、テトラメ

チルエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等の有機アミン類、カリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムtert-ブトキシド、リチウムメトキシド、カリウムナフタレニド等のアルカリ・アルカリ土類金属のアルコキシド等が挙げられる。

塩基の使用量は、光学活性ジアミン化合物(1)に対して、通常0.5～5当量、好ましくは1～3当量の範囲から適宜選択される。

【0063】

反応温度は光学活性ジアミン化合物(1)や、遷移金属化合物(3)等の種類等により異なるため特に限定されないが、通常0～100℃、好ましくは20～80℃の範囲から適宜選択される。

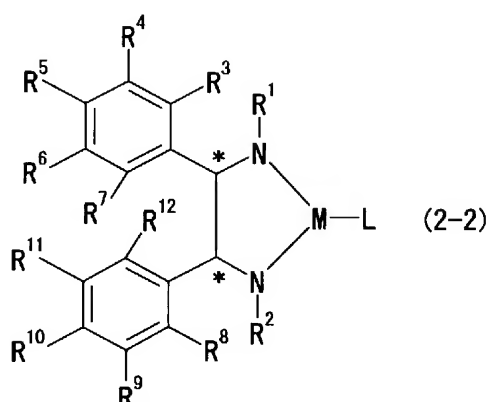
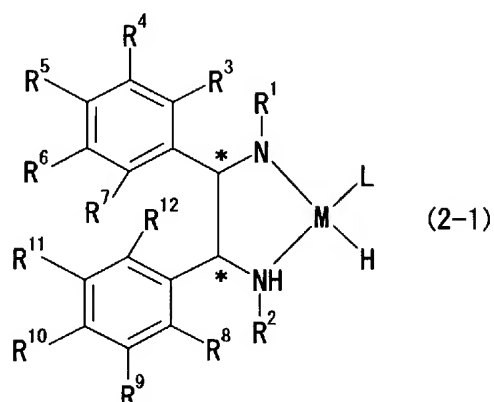
反応時間は、反応温度や光学活性ジアミン化合物(1)、遷移金属化合物(3)等の種類や使用量等により自ずから異なるため特に限定されないが、通常1～24時間、好ましくは1～8時間の範囲から適宜選択される。

このようにして得られた本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体(2)は、フェニル基に置換アミノ基を有する光学活性ジアミン錯体を配位子として有していることが特徴である。それにより、本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体は、水溶性となるので、有機合成反応用触媒等としての利用価値が高く、例えば不斉合成用触媒等として、就中、不斉水素化触媒等として有用である。

【0064】

本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体(2)を、例えば不斉水素化触媒として用いた場合、不斉水素化反応中に該光学活性遷移金属-ジアミン錯体は、下記一般式(2-1)で表される光学活性遷移金属-ジアミン-ヒドリド錯体となっている。また、不斉水素化反応終了後には、該水溶性遷移金属-ジアミン錯体は、下記一般式(2-2)で表される光学活性遷移金属-アミド錯体となっている。これら光学活性遷移金属-ジアミン-ヒドリド錯体及び光学活性遷移金属-アミド錯体も、本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体の範疇に含まれる。

【化21】



(上記式中、R¹～R¹²、M、L及び*は前記と同じ。)

【0065】

次に、本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体を不斉水素化触媒として用いた光学活性アルコールの製造方法について説明する。

上記一般式(4)及び(5)において、R²¹及びR²²で示される置換基を有してもよい炭化水素基は、炭化水素基及び置換炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい複素環基は、複素環基及び置換複素環基を表す。炭化水素基及び複素環基は、上記一般式(1)のところで説明した各基と同じである。

置換炭化水素基(置換基を有する炭化水素基)としては、上記炭化水素基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された炭化水素基が挙げられる。置換炭化水素基としては、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換アラル

キル基等が挙げられる。

置換複素環基（置換基を有する複素環基）としては、上記複素環基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された複素環基が挙げられる。置換複素環基としては、置換脂肪族複素環基及び置換芳香族複素環基等が挙げられる。

【0066】

置換炭化水素基、置換複素環基の置換基としては、炭化水素基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、アルキレンジオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、置換シリル基等が挙げられる。

置換基としての炭化水素基及び複素環基は、上記一般式（1）のところで説明した各基と同じである。また、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基及び置換アミノ基も、上記一般式（1）のところで置換基として説明した各基と同じである。アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基及びスルホニル基は、上記一般式（1）のところで置換基としての置換アミノ基におけるアミノ基の置換基として説明した各基と同じである。

【0067】

置換基としてのアシルオキシ基としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の例えば炭素数2～18のアシルオキシ基が挙げられ、具体例としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ペンゾイルオキシ基等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～6のアルキルチオ基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、2-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、2-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。

アリールチオ基としては、例えば炭素数6～14のアリールチオ基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アラルキルチオ基としては、例えば炭素数7～15のアラルキルチオ基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンジルチオ基、2-フェネチルチオ基等が挙げられる。

【0068】

置換基がアルキレンジオキシ基である場合は、例えば上記アリール基やアラルキル基中の芳香環の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基で置換される。

アルキレンジオキシ基としては、例えば炭素数1～3のアルキレンジオキシ基が挙げられ、その具体例としては、例えば、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、トリメチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基等が挙げられる。

置換シリル基としては、例えば、シリル基の3個の水素原子が上記で説明したアルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基等の置換基で置換されたトリ置換シリル基が挙げられ、具体例としては、例えば、トリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、*tert*-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

なお、これら置換基は、前記置換基で更に置換されていてもよい。

【0069】

また、一般式（4）において、 R^{21} と R^{22} とが互いに結合して、カルボニル基の炭素原子と一緒に環を形成している場合の環としては、単環、多環、縮合環の何れでもよく、例えば4～8員の脂肪族環等が挙げられる。これらの環は、環を構成する炭素鎖中に、-O-、-NH-等を有していてもよい。

R²₁とR²₂とが互いに結合して、カルボニル基と一緒になって環を形成する場合の環の具体例としては、例えば、シクロペンタノン環、シクロヘキサノン環、例えば5～7員のラクトン環、例えば5～7員のラクタム環等が挙げられる。これら形成する環は、一般式(4)におけるカルボニル基の炭素原子が、不斉水素化反応により不斉炭素となり得るような環であればよい。

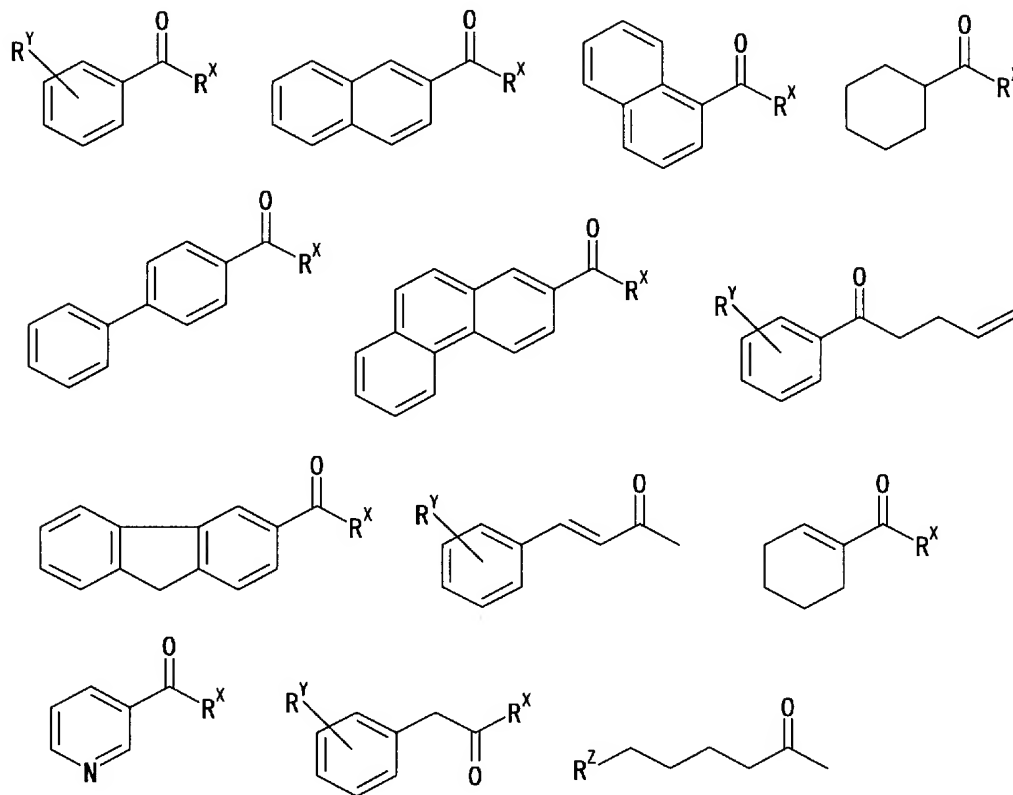
【0070】

一般式(4)で表されるケトン類は、プロキラルなケトン類であればよい。

一般式(4)で表されるケトン類の具体例としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトフェノン、ベンザルアセトン、1-インダノン、3,4-ジヒドロ-(2H)-ナフタレノンフェロセニルメチルケトン等や、例えば下記に示す化合物等が挙げられる。

【0071】

【化22】



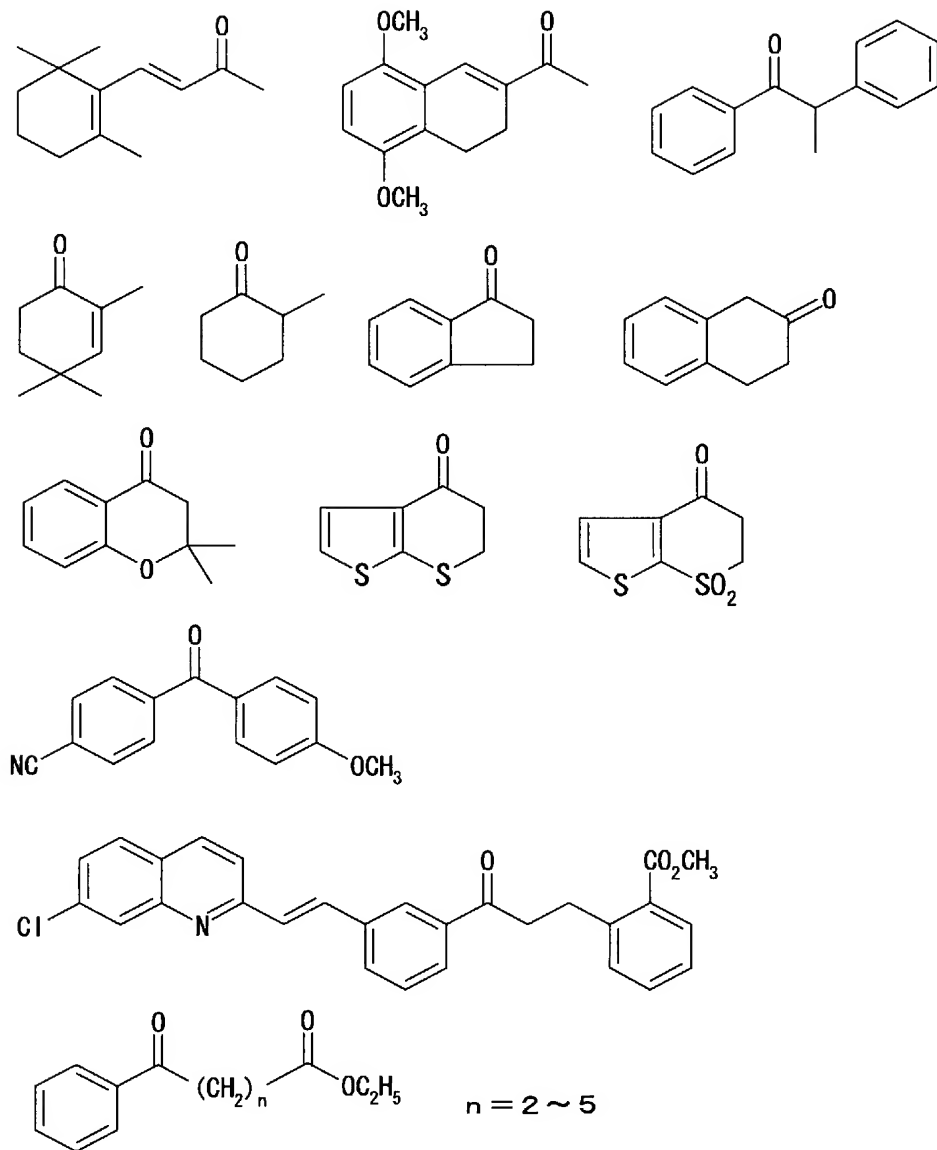
R^x : CH₃, C₂H₅, iPr, n-C₄H₉, etc.

R^y : H, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 2-CH₃O, 3-CH₃O, 4-CH₃O,
2-^tBu, 3-^tBu, 4-^tBu, 2-CN, 3-CN, 4-CN,
2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, etc.

R^z : CH₃, C₂H₅, C₃H₇, iPr, n-C₄H₉, etc.

【0072】

【化 2 3】



【0073】

本発明の製造方法により得られる上記一般式（5）で表される光学活性アルコール類は、光学活性2級アルコールであるが、その具体例としては、上記一般式（4）で表されるケトン類の具体例として例示した化合物から誘導される光学活性アルコール類や、2-ブタノール、フェネチルアルコール等が挙げられる。

【0074】

本発明の光学活性2級アルコールの製造方法、即ち、上記一般式（4）で表されるケトン類の不斉水素化反応は、本発明の不斉合成触媒の存在下、自体公知の方法で行うことができる。

本発明の不斉合成触媒としては、上記のようにして製造した光学活性遷移金属—ジアミン錯体（2）を含んでなる不斉合成触媒、又は／及び光学活性ジアミン化合物（1）と遷移金属化合物（3）とを含んでなる不斉合成触媒が挙げられる。後者の不斉合成触媒を用いた不斉水素化反応は、所謂 *in situ* で行う反応である。

不斉水素化反応は、上記光学活性遷移金属—ジアミン錯体（2）を用いて行う場合には、例えば上記非特許文献7に記載の方法で行うことができる。

また、光学活性ジアミン化合物（1）と遷移金属化合物（3）とを含んでなる不斉合成

触媒を用いて *in situ* で不斉水素化反応を行う場合には、例えば上記非特許文献3に記載の方法で行うことができる。

不斉水素化反応を *in situ* で行う場合には、光学活性ジアミン化合物(1)と遷移金属化合物(3)とを予め1～数時間加熱攪拌した反応混合物を用いてもよい。

【0075】

不斉合成触媒の使用量は、ケトン類に対して、通常 10^{-1} ～ 10^{-4} 当量、好ましくは 10^{-2} ～ 10^{-3} 当量の範囲から適宜選択される。

本発明の光学活性2級アルコールの製造方法、即ち、上記一般式(4)で表されるケトン類の不斉水素化反応は、水素移動反応によって行われる。

水素移動反応による不斉水素化反応は、水素供与性物質を反応系内に存在させるのが好ましい。水素供与性物質は、有機化合物又は／及び無機化合物あって、反応系内で、例えば熱的作用や触媒作用によって水素を供与できる化合物であれば何れも使用可能である。

【0076】

水素供与性物質としては、例えば、ギ酸又はその塩類、ギ酸と塩基との組み合わせ、ヒドロキノン、亜リン酸、アルコール類等が挙げられる。これらの中では、ギ酸又はその塩類、ギ酸と塩基との組み合わせからなるもの、アルコール類等が特に好ましい。

ギ酸又はその塩類におけるギ酸の塩類としては、ギ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のギ酸の金属塩、アンモニウム塩、置換アミン塩等が挙げられる。

また、ギ酸と塩基との組み合わせ反応系内でギ酸の塩の形態となるもの或いは実質的にギ酸の塩の形態となるものであればよい。

ギ酸と塩を形成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。

これらギ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のギ酸の金属塩や、アンモニウム塩、置換アミン塩等を形成する塩基、並びに、ギ酸と塩基との組み合わせにおける塩基としては、アンモニア、無機塩基、有機塩基等が挙げられる。

【0077】

無機塩基としては、例えば、炭酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物類等が挙げられる。

有機塩基としては、例えば、カリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウム *tert*-ブトキシド、カリウムナフタレニド等のアルカリ金属アルコキシド、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ・アルカリ土類金属の酢酸塩類、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、トリ-*n*-ブチルアミン、N-メチルモルホリン等の有機アミン類、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等の有機金属化合物類、4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0078】

水素供与性物質としてのアルコール類としては、水素原子を α 位に有する低級アルコール類が好ましく、具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール等が挙げられ、中でもイソプロパノールが好ましい。

本発明の光学活性2級アルコールの製造方法においては、不斉水素化反応を後述するように水溶媒中で行うのが望ましいため、用いる水素供与性物質は、水溶性であるものがよく、中でも、反応活性、経済性を考慮して、ギ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩

、アンモニウム塩、置換アミン塩等が好ましい。

水素供与性物質の使用量は、ケトン類に対して通常2～20当量、好ましくは4～10当量の範囲から適宜選択される。反応後、生成物を分離して残った水層を再使用する時は、反応で消費された水素源のギ酸塩を必要に応じて補充してもよい。

【0079】

本発明の光学活性2級アルコールの製造方法は、溶媒として水を用いて行うことが好ましい。水溶媒中で反応を行うことにより、生成した2級アルコールと、光学活性遷移金属—ジアミン錯体を含有する水層とを容易に分離でき、しかも、分離した光学活性遷移金属—ジアミン錯体を含有する水層を繰り返し使用する、即ち、リサイクル（再使用）することが可能となる。

水の使用量は、反応基質であるケトン類の種類や溶解度、経済性等を考慮して選択されるが、基質に対して通常5～50質量倍、好ましくは10～40質量倍の範囲から適宜選択される。

【0080】

本発明の光学活性2級アルコールの製造方法は、用いるケトン類の種類等により、必要に応じて水と有機溶媒とを組み合わせ用いてもよい。

用いられる有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、例えばジクロロメタン、クロホルム、四塩化炭素、1，2—ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert—ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1，4—ジオキサン、1，3—ジオキソラン等のエーテル類、例えばメタノール、エタノール、2—プロパノール、n—ブタノール、tert—ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1，2—プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、例えばN，N—ジメチルホルムアミド、N，N—ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、N—メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

有機溶媒の使用量は、用いるケトンの重量に対して、通常1～10倍容量、好ましくは2～5倍容量の範囲から適宜選択される。

【0081】

反応温度は、経済性等を考慮して、通常15～100℃、好ましくは20～80℃の範囲から適宜選択され、通常は比較的低温で行うことが望ましい。

反応時間は、用いる不斉水素化触媒の種類や使用量、用いるケトン化合物の種類や濃度、反応温度等の反応条件等により自ずから異なるが、数分～数十時間程度でよく、通常4～48時間、好ましくは6～24時間の範囲から適宜選択される。

本発明の光学活性アルコールの製造方法は、反応形式がバッチ式であっても連続式であっても実施することができる。

【0082】

本発明の製造方法においては、先の不斉水素化反応に用いた不斉合成触媒の水溶液を回収して使用することができる。即ち、本発明の製造方法においては、不斉合成触媒のリサイクル（再使用、再利用）が可能である。

不斉合成触媒及びその水溶液の回収は、反応液（反応系）から通常行われている操作を採用して行うことができる。

即ち、水素化反応終了後、要すれば有機溶媒又は水を反応液に加えて2層とし、この2層となっている反応液から水層を分離すれば、不斉合成触媒の水溶液を回収することができる。

回収した不斉合成触媒の水溶液（水素化反応後分離した水層）は、後処理や精製等を行わなくても、そのままケトン類の不斉水素化反応に再使用（リサイクル）することができる。

また、必要であれば、この分離した水層から濃縮等の操作により不斉合成触媒を容易に

回収することもできる。

【0083】

水素化反応終了後、水層を分離するに際し、必要に応じて用いられる有機溶媒は、水と相分離するものであれば何れも使用可能であるが、その具体例としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類等が挙げられる。これら有機溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

【0084】

一方、単離、回収した不斉合成触媒は、後処理や精製等を行った後、ケトン類の不斉水素化反応に再使用することもできるが、他の不斉水素化反応に使用することも出来る。

回収品の不斉合成触媒、即ち、反応液（反応系）から回収した不斉合成触媒を含有している水層及び単離等した不斉合成触媒を用いてケトン類の水素化反応に再使用（リサイクル）する場合には、必要に応じて新たな不斉合成触媒を追加する等、不斉合成触媒の量を適宜調節する等は任意である。

斯くして得られた光学活性2級アルコールは、医薬中間体や液晶材料等として有用である。

【0085】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、物性等の測定に用いた装置は次の通りである。

- 1) ガスクロマトグラフィー (GLC) : Hewlett Packard 5890-II
- 2) 比旋光度 : 日本分光 JASCO DIP-360 型旋光度計
- 3) $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$: DRX-500、BURUKER 社製
- 4) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) : 島津製作所 LC10AT & SPD10A

【実施例1】

【0086】

1,2-ジ(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1,2-ジアミンの合成

(1) 4-N,N-ジメチルアミノベンゾアジンの合成

ヒドラジン硫酸塩 10.4 g (0.08 モル) 及び水 78 mL を混合した溶液に、28% アンモニア水 8.9 g (0.1464 モル) を加え加熱した。次いで、この溶液に、4-N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒド 26.76 g (0.179 モル) のテトラヒドロフラン (THF) 80 mL 溶液を 40℃ 以下で2時間以上かけて滴下した後、更に同温度で2~3時間攪拌反応させた。反応液に28% アンモニア水を加えて水層をアルカリ性にした後、トルエン 100 mL を加えて10℃まで冷却し、析出した黄色固体を濾取し、トルエン及び水で順次洗浄した。また、濾液の有機層から得られた固体を水及びトルエンで順次洗浄した。合わせた固体をトルエン中で共沸脱水し、23.36 g の粗4-N,N-ジメチルアミノベンゾアジンを得た。得られた粗4-N,N-ジメチルアミノベンゾアジン 23.36 g を THF 1600 mL に加熱還流下で溶解し、熱時濾過してから5℃で一夜静置した後、析出物を濾取し、乾燥して、精製4-N,N-ジメチルアミノベンゾアジン 19.75 g を得た。収率 83.97%。HPLC 含量 : 98.04%。mp : 265~266℃。

【0087】

(2) (1R, 2R) - 1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミンの合成

窒素雰囲気下、亜鉛末19.62g (0.3モル)及びTHF 300mLを混合した溶液中に、-40℃以下で四塩化チタン28.45g (0.15モル)を40分かけて滴下し、同温で30分間攪拌反応させた後、更に-30~-25℃で1時間攪拌反応させた。

次いで、この反応液に、-25℃でジ4-N, N-ジメチルアミノベンゾアジン8.82g (0.03モル)を加え、室温に戻しながら3時間攪拌反応させた。一夜静置後、反応液を希塩酸300g (濃塩酸30g、水270g)中に注入して、析出した固体を濾去し(該固体の乾燥重量9.31g)、濾液からTHFを回収した。残渣をジクロロメタンで2回洗浄し、水層を20%NaOH水溶液で中和して、強アルカリ性(pH>11)とした後、THF 600mLで抽出した。有機層を飽和食塩水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮してTHFを留去して、粗1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン6.78gを得た。

得られた粗1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン3.48g (11.68mmol)及びメタノール25mLを混合した溶液に、冷却下で濃塩酸4.9g (49mmol)を滴下し、攪拌した後、減圧下で濃縮してメタノール及び水を留去して、粗1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン塩酸塩4.6gを得た。得られた粗1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン塩酸塩をエタノール20mLで洗浄し、濾取した後、乾燥して1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン塩酸塩2.66g (黄白色微粉末固体)を得た。

次に、得られた1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン塩酸塩に、水酸化ナトリウム0.923g (23.08mmol)及び水20mL水溶液を加えて中和した後、更に水酸化ナトリウム水溶液を加えて強アルカリ性にした。水層から遊離した微粉末を濾取し、水で洗浄した後、減圧乾燥して、粗製のラセミ体1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン1.04gを得た。mp=106~6.5℃。HPLC含量: 61.9% [Chiralcel OD-Hカラム(ダイセルケミカル社製)使用]

【0088】

得られたラセミ体の1, 2-ジ(p-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミンを1%エタノール溶液とし、高速液体クロマトグラフィー[Chiralcel OD-Hカラム(ダイセルケミカル社製)使用、溶離液: エタノール25部+n-ヘキサン75部]により精製して、純度79.2%の1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン112mgを得た。このものの両エナンチオマーの含有率は(1S, 2S) - 体6.96%、(1R, 2R) - 体82.88% (メゾ - 体4.11%)であった。これを同一条件で更に精製して、HPLC純度(1S, 2S) - 体5.03%、(1R, 2R) - 体91.81% (メゾ - 体0.24%)の(1R, 2R) - 体過剰の1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミン63.1mgを得た。

mp=133~134℃。

$[\alpha]_D^{20} = +98.2$ (C=1、エタノール)

$^1\text{H NMR}$ (CD₃OD, 500MHz):

2.77 (12H, s)、3.83 (2H, s)、

6.57 (4H, d, 11.7)、6.9 (4H, d, 11.7)

MS (イオン化法APCI+, m/z): 282.2 (M⁺-NH₂)

【実施例2】

【0089】

(1R, 2R) - 1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミドの合成

実施例1で得られた(1R, 2R) - 1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)

ル) エチレンー1, 2-ジアミン 50 mg (0.167 mmol)、トリエチルアミン 17.7 mg (0.1752 mmol) 及びジクロロメタン 1 mL を混合した溶液に、氷冷下、ベンゼンスルフォニルクロライド 28.1 mg (0.1593 mmol) のジクロロメタン 1 mL 溶液を 0.05 mL ずつ 15 分間隔で加えた後、更に同温度で 1 時間攪拌反応させた。反応液を水に注いで反応を停止させた後、炭酸ナトリウムを加えて溶液をアルカリ性にした。次いで、ジクロロメタン層を分離して水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮して粗製の (1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) エチレンー1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミド 73.9 mg を得た。HPLC 含量: (1R, 2R)-体 85.65%。

得られた粗製の (1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) エチレンー1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミドを TLC プレート (シリカゲル) を用い、溶媒として THF を用いて分離後、THF 及びメタノールで抽出して、57.4 mg の精製 (1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) エチレンー1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミドを得た。HPLC 含量: (1R, 2R)-体 90.3%、(1S, 2S)-体 2.2%。

mp: 164~5°C

^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz):

2.68 (6H, s)、2.74 (6H, s)、3.85 (1H, d, 9.1)、
4.22 (1H, d, 9.1)、6.24 (2H, d, 8.7)、
6.47~6.50 (5H, dd, 8.9)、6.85 (2H, d, 8.8)、
7.14 (2H, t, 7.6)、7.27 (1H, t, 7.6)、
7.4 (2H, d, 7.6)

MS (イオン化法 APC I+, m/z):

422.4 ($\text{M}^+ - 16$), 461.4 ($\text{M}^+ + 23$)

【実施例 3】

【0090】

(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) エチレンー1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミドと $[\text{RuI}_2(\text{mesitylene})]_2$ を用いたアセトフェノンの水素移動還元

(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) エチレンー1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミド 4 mg (0.0098 mmol)、 $[\text{RuCl}_2(\text{mesitylene})]_2$ 1.86 mg (0.0032 mmol)、ギ酸ナトリウム 0.45 g (6.7 mmol) 及び水 4 mL を混合した溶液中に、アセトフェノン 0.2 g (1.66 mmol) を加えて 50°C で 2.5 時間攪拌反応させたところ、転化率 97.9%、選択率 99.62% でアルコール体 が得られていることが確認された。

反応終了時の水層の pH は 8.4 であった。反応溶液中にギ酸 76.4 mg (1.66 mmol) を加えて酸性 (pH = 5.5) にした後、生成物をヘプタンで抽出した (分離した水層は次の反応に再使用した)。ヘプタン抽出溶液を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮して (1R)-フェネチルアルコール 0.19 g (OP = 90.78% ee) を得た。

【実施例 4】

【0091】

実施例 3 の水層の再利用

実施例 3 において、反応終了後に回収した水層中にアセトフェノン 0.2 g (1.66 mmol) を加え、50°C で 16 時間攪拌反応させたところ、転化率 88.7%、選択率 100% でアルコール体 が得られていることが確認された。反応終了時の pH は 8.85 であった。反応終了後、実施例 3 と同様に後処理して (1R)-フェネチルアルコール 0.19 g (OP = 87.7%) を得た。

【実施例 5】

【0092】

(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミドと【Cp*RhCl₂】₂を用いたアセトフェノンの水素移動還元

(1R, 2R)-1, 2-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン-1, 2-ジアミンのモノベンゼンスルファミド 4 mg (0.0098 mmol)、【Cp*RhCl₂】₂ 1.98 mg (0.0032 mmol)、ギ酸ナトリウム 0.45 g (6.7 mmol) 及び水 4 mL を混合した溶液中に、アセトフェノン 0.2 g (1.66 mmol) を加えて 50℃ で 4 時間攪拌反応させたところ、転化率 92.34%、選択率 100% でアルコール体が得られていることが確認された。反応終了時の pH は 8.85 であった。反応終了後、実施例 3 と同様に後処理して (1R)-フェネチルアルコール 0.19 g (OP=92.4% ee) を得た。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の光学活性ジアミン化合物を含んでなる本発明の光学活性遷移金属-ジアミン錯体は、各種不斉合成用触媒、就中、不斉水素化反应用触媒として有用であり、該不斉水素化触媒を用いてプロキラルなケトン類の不斉水素化反応を行えば、所望の光学活性アルコール類が収率及び光学純度よく得られる。また、該触媒は水系溶媒中で使用することができるので、反応後は分液等により容易に反応生成物と分離することが出来、リサイクルが可能である。

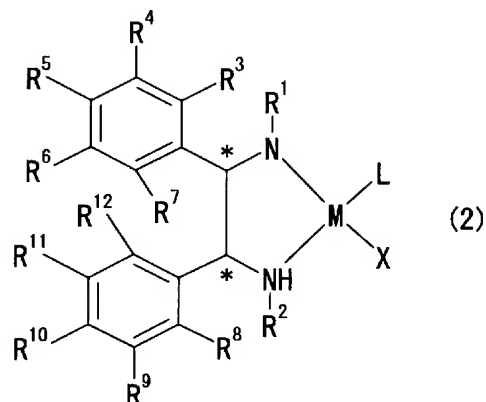
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えばこれを不斉水素化触媒として用いてケトン類の不斉水素化反応を水系溶媒中で行うことにより、所望の光学活性アルコール類が収率及び光学純度よく得られ、また、反応後は分液等により容易に反応生成物と分離することができ、リサイクルが可能な水溶性の遷移金属—ジアミン錯体とそれを構成する光学活性ジアミン化合物の提供。

【解決手段】 一般式（２）

【化１】



【式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、炭化水素基、 $-SO_2R^{13}$ （ R^{13} は炭化水素基、置換アミノ基等）等を示し、 $R^3 \sim R^{12}$ は、水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、置換アミノ基等を示し、Mは遷移金属、Xはハロゲン原子、Lは配位子を夫々示し、*は不斉炭素を示す。但し、 $R^3 \sim R^7$ 、及び $R^8 \sim R^{12}$ の内の少なくとも1つは置換アミノ基である。】で表される光学活性遷移金属—ジアミン錯体、及びこれを含んでなる不斉水素化触媒、並びに該触媒を用いるケトン類の不斉水素化による光学活性アルコール類の製造法。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 1 6 9 4 6 6

19990304

住所変更

東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 号

高砂香料工業株式会社